

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-351645

(43)Date of publication of application : 07.12.1992

(51)Int.Cl.

C08J 9/00  
B01D 71/36  
// C08F 14/26  
C08L 27:18

(21)Application number : 03-125945

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 29.05.1991

(72)Inventor : TAMARU SHINJI  
NISHIBAYASHI HIROFUMI  
YAMAMOTO KATSUTOSHI  
TANAKA OSAMU  
INOUE OSAMU

(54) PRODUCTION OF POROUS POLYTETRAFLUOROETHYLENE FILM WITH  
ASYMMETRICAL PORE DIAMETER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title film in which the layers are completely integrated and which is excellent in permeability to various gases and liquids.

CONSTITUTION: A process for producing the title film which is a porous polytetrafluoroethylene film made of at least two layers with different mean pore diameters, comprising coating a porous polytetrafluoroethylene film substrate which has not been heated to a temperature equal to or higher than the melting point of an unfired polytetrafluoroethylene with an emulsified polytetrafluoroethylene dispersion, semi-firing the film by heating to a temperature equal to or higher than the melting point of fired polytetrafluoroethylene, and stretching the film at least monoaxially.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-351645

(43) 公開日 平成4年(1992)12月7日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E W A	8927-4F		
B 0 1 D 71/36		8822-4D		
// C 0 8 F 14/26	M K P	7602-4J		
C 0 8 L 27:18				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-125945	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成3年(1991)5月29日	(72) 発明者	田丸 眞司 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	西林 浩文 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非対称孔径ポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 平均孔径の異なる少なくとも2つの層からなるポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法において、ポリテトラフルオロエチレン乳化分散液をポリテトラフルオロエチレン未焼成体の融点以上に加熱されたことのないポリテトラフルオロエチレン多孔膜基材上にコーティングし、次いでポリテトラフルオロエチレン焼成体の融点以上に加熱して半焼成した後、少なくとも1軸方向に延伸することを特徴とする非対称孔径ポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法。

【効果】 各種ガス、液体の透過性に優れ、層間が完全に一体化した非対称孔径PTFE多孔膜が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均孔径の異なる少なくとも2つの層からなるポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法において、ポリテトラフルオロエチレン乳化分散液をポリテトラフルオロエチレン未焼成体の融点以上に加熱されたことのないポリテトラフルオロエチレン多孔膜基材上にコーティングし、次いでポリテトラフルオロエチレン焼成体の融点以上に加熱して半焼成した後、少なくとも1軸方向に延伸することを特徴とする非対称孔径ポリテ

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、平均孔径の異なる少なくとも2つの層からなるポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと称す)多孔膜の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは層間が完全に一体化された非対称孔径PTFE多孔膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術と解決すべき課題】PTFEは耐熱性、耐薬品性の優れたプラスチックであり、その多孔膜は、腐食性ガス、液体の濾過フィルターや電界隔膜の電池用隔膜として広く利用されている。特に、半導体工業で利用される各種ガス、液体の精密濾過フィルターとしての用途は、極めて重要な応用分野となっている。

【0003】優れた濾過フィルターであるためには、孔径分布がシャープで、かつ一定圧力で流体を透過させた時、単位時間当たりの透過量が大きいことが必要であり、従来より、流体の透過量は空孔率や孔径が一定の時、その膜厚が薄いほど大きくなることが知られている。しかし、膜厚を薄くすると、濾過する時の圧力により多孔膜が変形し、孔径が変化したり場合によっては破れてしまい、濾過フィルターとしての機能を果たさなくなることがある。また、薄い膜厚の多孔膜は極めて取扱いが悪く、フィルターモジュールに加工する時やフィルターホルダーにセットする時、損傷を与える等の問題がある。

【0004】このような問題点を解決するため、小孔径を有する濾過層と、濾過層より孔径が大きい支持層からなるPTFE複層多孔膜が幾つか提案されている。その製法として、例えば(1)小孔径を有するPTFE多孔性構造体とより大きな孔径を有するPTFE多孔性構造体を未焼成状態で複数重ね合わせて圧着後、PTFEの融点以上の温度に加熱焼成してPTFE複層多孔膜を得る方法(特開昭54-97686号公報)、また(2)未焼成フィルムを低速回転ロールと高速回転ロール間で延伸する際に、薄膜の厚み方向に温度差と圧縮力を同時に発生させることにより、表裏の孔径が異なる多孔膜を得る方法(特公昭63-48562号公報)が知られている。又、同位体混合気体の分離濃縮用であって、精密濾過フ

法として、(3)液状造孔剤の配合されたPTFE薄膜と液状造孔剤の配合された他のPTFE薄膜と複数重ね合わせて圧延することにより密着させ、次いで低分子液体で前記液状造孔剤を抽出溶解して開孔させて、平均孔径の異なる少なくとも2つの層からなるPTFE複層多孔膜を得る方法(特公昭55-22504号公報)が知られている。

【0005】しかし、前記(1)の方法は、多孔度の異なる2つ以上のシートまたはフィルム状成形品を別々に得たのち、さらに積層圧着しながら焼成するという工程が必要である。さらに、極めて薄い、あるいは強度の小さいフィルム状成形品を積層することは、工程上シワの発生、破れ等の問題から、工業的生産において高価な設備と高度の技術が要求される。

【0006】また、(2)の方法は、延伸をロール間で行う方法であり、その延伸は一軸方向に限定されていて、二軸延伸法を適用することはできない。

【0007】さらに、(3)の方法は延伸という方法によらないで、一次粒子の大きさや形状が異なるPTFE乳化重合粉末の充填密度の違いと使用する造孔剤の種類の違いにより、平均孔径の異なる層状物を得る方法である。しかし、この孔は、PTFE乳化重合粒子の単なる隙間にすぎない。この点をさらに述べると、PTFE乳化重合物のペースト加工法による未焼成物は一次粒子の最密充填に近いものであり、一次粒子の比重は2.1~2.3からなっていて、加工物全体の比重は、通常石油系溶剤等で成形した場合1.5~1.6である。その比重差が空孔であり、粒子の隙間が孔である。いずれにしても、このような状態のものは、フィルター性能としては流体透過能力の極めて乏しいものであり、またその強度は焼成物に比して極めて小さく、強度を増大させるために焼成を行うとその層状物は無孔質なものとなり、半導体工業における流体フィルターとしては使用できないものである。

【0008】従来より、PTFEの助剤を含有した圧延シートを重ねてさらに薄く圧延した後、延伸して複層多孔膜を得る方法(特開昭57-131236号公報)が提案されている。しかし、この製法から得られる多孔体は、高い成分間の強度を有しているが層間の多孔度に何の変化もないものである。

【0009】一方、極めて薄い濾過層と、濾過層より孔径が大きく厚い支持層からなる非対称膜がセルロースアセテートやポリスルホンから作られている。しかし、これら非対称膜は湿式凝固法によって作られるため、膜材料が溶剤に可溶であることが必要であり、PTFEのように全く溶剤に溶解しない材料においてはこの方法が適用できなかった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、このような問題点のない、各種ガス、液体の透過性に優れ、層

間が完全に一体化した非対称孔径PTFE多孔膜の製造方法を提供することにある。

【0011】即ち、本発明の要旨は、平均孔径の異なる少なくとも2つの層からなるポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法において、ポリテトラフルオロエチレン乳化分散液をポリテトラフルオロエチレン未焼成体の融点以上に加熱されたことのないポリテトラフルオロエチレン多孔膜基材上にコーティングし、次いでポリテトラフルオロエチレン焼成体の融点以上に加熱して半焼成した後、少なくとも1軸方向に延伸することを特徴とする非対称孔径ポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法に存する。

【0012】以下、本発明の製造方法を詳細に説明する。まず、PTFE乳化分散液をPTFE多孔膜上にコーティングする。

【0013】本発明のPTFE乳化分散液中のPTFE粒子径は、濁度径で少なくとも240以上であり、好ましくは300以上である。又、分散液は界面活性剤を加えた後、攪拌、静置、上澄み除去することにより濃縮し、樹脂固形分が60%以上のものを使用するのが望ましい。粒子が240以下のとき、又、分散液の濃度が60%以下のときは、次の乾燥、半焼成工程で塗膜にクラックが生じやすくなる。

【0014】分散液中には、PTFE粒子の分散性を向上させるための界面活性剤、塗布するときの膜厚をコントロールするための増粘剤や強度をコントロールするためのフィラーを含んでいてもよい。

【0015】本発明で用いるPTFE多孔膜基材とは、一般にPTFE乳化重合粉末をペースト押し出し、必要に応じて圧延して得られる未焼成体、あるいは半焼成体を延伸して得られる多孔膜であるが、本発明の製造方法においては、この多孔膜は実質的にPTFE未焼成体の融点以上即ち、約347℃以上に加熱されたことのないものである必要がある。PTFE未焼成体の融点以上に加熱され完全に焼成された多孔膜は延伸することが困難である。

【0016】PTFE多孔膜基材の厚みは、特に限定されないが、好ましくは10μm~100μmであり、平均孔径は0.3μm~0.9μmであることが好ましい。又、PTFE多孔膜基材は膜状であっても中空糸状であ

【0017】PTFE乳化分散液をPTFE多孔膜基材にコーティングするに際し、PTFE多孔膜基材が膜状の場合は、バーコーター、ドクターナイフ、カーテンコーター等で例示されるコーティング装置を用いて行なわれ、中空糸状のもの場合は、内面に分散液を流し込んだり、分散液中に浸漬したりして行なわれる。

【0018】次に必要に応じて塗膜を乾燥するが、その方法は塗膜中の水分を除去できればよく、特に限定されないが、塗膜のクラック防止のため、まず風乾し、次い

で100℃以下の赤外乾燥炉に入れて乾燥するのが好ましい。

【0019】次に、乾燥された塗膜を半焼成する。特開昭59-152825号公報に開示された公知の方法に準拠して半焼成することができる。

【0020】即ち、PTFE焼成体の融点(約327℃)以上、好ましくはPTFE焼成体の融点以上PTFE未焼成体の融点(約347℃)以下の温度において加熱することにより半焼成する。

【0021】加熱時間は、加熱温度や加熱物の膜厚、その他の条件により一概に定めることは困難であるが、一般的には加熱温度が高いほど加熱時間は短く、また膜厚が厚いほど加熱時間を長くし、実施に当たり条件を適宜選択すればよい。

【0022】半焼成したあと少なくとも一軸方向に延伸する。通常、延伸は室温からPTFE焼成体の融点以下の温度範囲で適宜選択して行なわれ、一軸方向に延伸する場合は1.1倍~3.0倍に、又、二軸方向に延伸する場合は1方向に2.0倍、それと垂直な方向に2.0倍程度の倍率で行うことができる。

【0023】延伸して得られたPTFE多孔膜は必要に応じて、延伸温度以上でヒートセットしてもよい。この処理により室温付近での多孔膜の収縮をほとんど起こらない状態にすることができる。

【0024】本発明の製造方法によって得られる多孔膜は、PTFE乳化分散液の塗膜側が小孔径で、PTFE多孔膜基材側が大孔径を有する非対称孔径PTFE多孔膜となる。又、層界面で塗膜が多孔基材にからんでいるため層間剥離が起こらない。

【0025】この非対称孔径多孔膜の小孔径側の層の厚みは8μm以下と極めて薄いため、各種流体の透過性に優れ、半導体工業分野の各種ガス、液体の精密濾過フィルター、医療分野の血球分離膜、菌分離膜、食品工業分野における果汁の濃縮膜、発酵生産物の分離・精製膜、アパレル分野のスキーウェア、レインウェア等の用途として有用である。

【0026】又、本発明の製造方法によれば、中空糸状の基材の内側または外側にPTFE乳化分散液をコーティングすることも可能であり、基材の形状に対する自由度が高いものである。

【0027】以下に実施例を示すが、実施例における各種物性は下記の方法で測定したものである。

【0028】濁度径(1次粒子の平均粒径)

固型分約0.22重量%に水で希釈したポリマーラテックスの単位長さに対する550nmの投射光の透過率と電子顕微鏡写真によって決定された平均粒径との検量線をもとにして、上記透過率から決定される。

【0029】平均孔径の測定

コールター・ポロメータ(Coulter Porometer)[コールター・エレクトロニクス(Coulter Electronics)社

(米国)製]で測定されるミーンフローポアサイズ(MEP)を平均孔径とした。

#### 【0030】膜厚

株式会社ミットヨ製1D-110MH型膜厚計を使用し、測定した。

#### 【0031】空孔率

エタノール置換法により、空孔に純水を充填した膜の重量(W)膜の絶乾重量(W<sub>0</sub>)およびその体積(V)を測定し、次式を使って算出した。

$$(W - W_0) \times 100 / V \quad (\%)$$

#### 【0032】ガス流量

多孔膜を直径25mmの円形に切出し、透過有効面積2.15cm<sup>2</sup>のフィルターホルダーにセットし、これを0.639barの窒素ガスで加圧し、透過するガスをマスフローメーターで測定した。この実測値から1分当たりの透過量(l/min)を計算した。

#### 【0033】

##### 【実施例】

##### 実施例1

ガラス板上に、PTFE未焼成体の融点以上に加熱されたことのない平均孔径0.93μm、膜厚68μmのPTFE多孔膜を敷き、この上に濁度径332、樹脂固形分60%、ノニオン含有率9重量部(樹脂固形分100重量部に対し)であるPTFE乳化分散液(ダイキン工業、F104)2mlを落とし、バーコーターを用い、バーを8cm/sで移動させてコーティングした。その後、約25℃の室内に1時間放置し、次いで80℃の赤外乾燥炉に10分間入れて塗膜の水分を除去した。

【0034】次に341℃に設定された熱風循環式電気炉内に30分間設置し、半焼成した。このとき、基材に

使った多孔膜が熱収縮しないように膜の端を固定した。得られた半焼成体の厚みは73μmであった。

【0035】この半焼成体を320℃で1方向に1.5倍、それと垂直な方向に1.5倍に延伸して非対称孔径PTFE多孔膜を得た。得られた多孔膜の厚さは48μm、空孔率は92%、平均孔径は0.55μmであった。また、0.639barにおける窒素ガス流量は231/minであった。

#### 【0036】実施例2

PTFE半焼成体の融点以上の温度に加熱されたことのないPTFE多孔膜基材として、平均孔径0.35μm、膜厚56μmのPTFE多孔膜を用いた以外は、実施例1と同様にして非対称孔径PTFE多孔膜を得た。この多孔膜の厚みは27μm、空孔率80%、平均孔径は0.25μmであった。又、0.639barにおける窒素ガス流量は5.11/minであった。

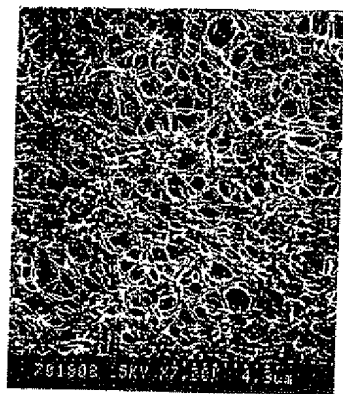
【0037】尚、得られた多孔膜のPTFE乳化分散液の塗膜側表面の電子顕微鏡(以下、SEM)写真(7000倍)を図1に、又、PTFE多孔膜基材側表面のSEM写真(7000倍)を図2に示す。これらから、PTFE乳化分散液の塗膜側の方が小さい孔径を有していることがわかる。

#### 【図面の簡単な説明】

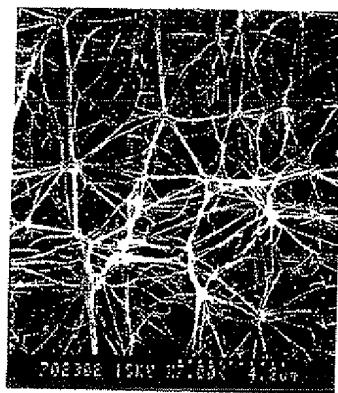
【図1】 実施例2で得られた非対称孔径PTFE多孔膜のPTFE乳化分散液の塗膜側表面における繊維形状のSEM写真(7000倍)を示す。

【図2】 実施例2で得られた非対称孔径PTFE多孔膜のPTFE多孔膜基材表面における繊維形状のSEM写真(7000倍)を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 勝年  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 田中 修  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 井上 治  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内